

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-178318

(43)Date of publication of application : 18.07.1995

(51)Int.Cl.

B01D 61/14  
B01D 61/14  
B01D 71/32

(21)Application number : 05-327499

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 24.12.1993

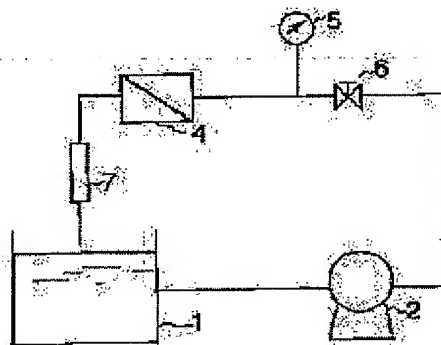
(72)Inventor : URAIRI MASAKATSU  
IKEDA KENICHI

## (54) CIRCULATING AND FILTERING METHOD OF LIQUID FILTER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent a decrease in the flux permeated through a membrane due to air locking and to maintain high permeability by circulating and filtering a liq. to be treated at a pressure above the bubble point of the hydrophilic membrane.

**CONSTITUTION:** A liq. to be treated in a liq. feed tank 1 is pressurized by a pump 2 and supplied to a total-filtration filter 4 with the hydrophilic membrane of fluoric high molecular polymer mounted in its vessel. In this case, the filtration pressure is adjusted by a pressure control valve 6 while measuring the pressure by a pressure gage 5. The flux permeated through the membrane is measured by a flowmeter 7. The membrane is formed by making a fluoric high molecular polymer membrane hydrophilic, polytetrafluoroethylene(PTFE) is preferably used from the viewpoint of the resistance to chemical, heat, etc. Consequently, the trouble of the decrease in the flux permeated through the membrane due to the bubbler mixed in the membrane or generated in the membrane are dissolved, and the flux is maintained at the initial state.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-178318

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) IntCl. <sup>9</sup> B 0 1 D 61/14 71/32	識別記号 5 0 0	序内整理番号 9153-4D 9153-4D 9153-4D	F I	技術表示箇所
--	---------------	---	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全4頁)

(21) 出願番号 特願平5-327499

(22) 出願日 平成5年(1993)12月24日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 浦入 正勝

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 池田 健一

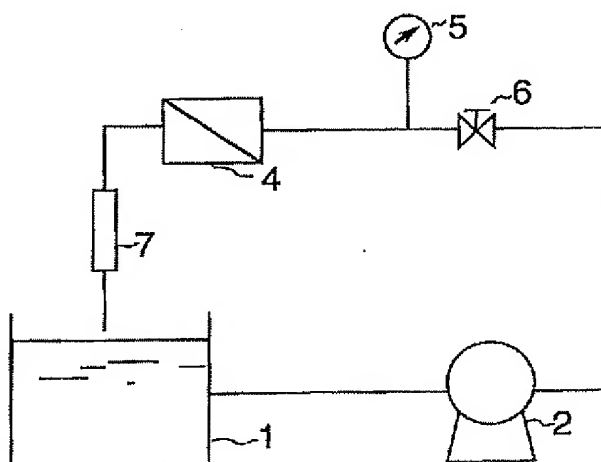
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(54) 【発明の名称】 液体用濾過装置の循環濾過方法

(57) 【要約】

【目的】本発明は、フッ素系高分子重合体の親水化膜を用いた全濾過型の液体用濾過装置において、エアロック現象による膜透過流束の低下を防ぎ、高透過性を維持する運転方法を提供しようとするものである。

【構成】液体供給タンクに連通されたフッ素系高分子重合体の親水化膜が容器内に装着された全濾過型の液体用濾過装置において、被処理液体を該親水化膜のバブルポイント以上の圧力で循環濾過する方法であり、また液体供給タンクに連通され、且つ濾過装置内または濾過装置前方にバイパス弁を連結してなる、フッ素系高分子重合体の親水化膜が容器内に装着された全濾過型の液体用濾過装置において、被処理液体の加圧濾過中にバイパス弁を断続的に開放して、該容器内の圧力を急激に低下させる方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体供給タンクに連通されたフッ素系高分子重合体の親水化膜が容器内に装着された全濾過型の液体用濾過装置において、被処理液体を該親水化膜のバブルポイント以上の圧力で循環濾過することを特徴とする液体用濾過装置の循環濾過方法。

【請求項2】 液体供給タンクに連通され、且つ濾過装置内または濾過装置前方にバイパス弁を連結してなる、フッ素系高分子重合体の親水化膜が容器内に装着された全濾過型の液体用濾過装置において、被処理液体の加圧濾過中にバイパス弁を断続的に開放して、該容器内の圧力を急激に低下させることを特徴とする液体用濾過装置の循環濾過方法。

【請求項3】 被処理液体が過酸化水素水、アンモニア水等の発泡性物質を含有する液体または気泡が混入した液体であることを特徴とする請求項1または2記載の液体用濾過装置の循環濾過方法。

【請求項4】 フッ素系高分子重合体がポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルギルビニルエーテル共重合体であることを特徴とする請求項1または2記載の液体用濾過装置の循環濾過方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、薬品液、流体食品、洗浄水などの液体の精密濾過や限外濾過に使用する液体用濾過装置の循環濾過方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 薬品液、流体食品、洗浄水などの親水性液体の精密濾過や限外濾過において、粒子の除去性能、液体の膜透過流速、耐薬品性、耐圧性、耐熱性等が濾過膜の重要な因子である。そのため、従来かかる濾過膜として、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン等の高分子重合体からなる多孔質膜が使用されている。

【0003】そして、これらの多孔質膜は疎水性であるため、親水性液体の処理には前処理として低い表面張力を有する有機溶媒等で親水化して使用されている。しかし、例えば半導体工業において、シリコンウエハの洗浄は硝酸、フッ酸、硫酸等で行われているが、循環洗浄した後の薬品の交換時に、薬品を排出することによって濾過用カートリッジフィルター内に空気が流入すると疎水性膜を親水化処理した効果が消失する。即ち、フィルター内のPTFE膜等の親水化処理した疎水性膜の表面に空気が接触すると、有機溶媒等の親水化剤が乾燥して親水化処理した効果が消失するために、次回に薬品を導入した際には、膜透過流速が激減する。そのため、有機溶媒等の親水化剤で再度親水化しなければならなかった。

【0004】かかる欠点の改良手段として、フッ素樹脂

多孔質膜自体の親水化が行われている。例えば、特開昭61-249502号に記載されているように界面活性剤を塗布する方法、特開昭56-63772号や特開平1-98640号に記載されているようにアクリル酸、ポリビニルアルコールのような水溶性高分子を多孔質膜の細孔内に含浸せしめ、該高分子を熱処理、アセタール処理、エステル化処理、重クロム酸処理、電離性放射線処理等により不溶処理して親水化する方法が知られている。また、特開平2-196834号に記載されているように、フッ素樹脂の表面改質にArFレーザーを照射して親水化する方法も知られている。

【0005】しかしながら、かかる親水化した膜を用いて濾過を行った場合、親水性液体の濾過には前処理の必要がなく好都合であるが、液体中で発生した気泡が膜面に存在すると、親水化されているが故に疎水性膜に比べてバブルポイント（湿潤した膜を気泡が透過し始める圧力）が上昇し、この高いバブルポイント以下の圧力においては気泡が膜を透過しないためにエアロック現象が生じ、膜透過流速が減少するという問題があった。特に、過酸化水素水等の発泡性物質を含む液体を用いた場合には、膜透過流速の低下が顕著であり、エア抜き孔より頻繁にエア抜き操作を行う必要があった。

【0006】一方、固体粒子を含む液体のクロスフロー型精密濾過について、濾過膜の目詰まりに対処して高透過流速を得るために、断続的にポンプ停止を行う運転方法が特開昭63-125611号に開示されている。クロスフロー型では被処理液体は濾過膜に平行に流れ、エアロック現象を生ずることはない。また、この公報には、フッ素系高分子重合体の親水化膜を用いた全濾過型濾過装置に関する記載はない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 フッ素系高分子重合体の親水化膜は、液体中に混入或いは発生した気泡が膜面に存在すると、親水化されているが故に疎水性膜に比べてバブルポイントが上昇し、この高いバブルポイント以下の圧力においては気泡が膜を透過しないためにエアロック現象が生じ、膜透過流速が減少するという問題があった。本発明は上記親水化膜を用いた全濾過型の濾過装置において、エアロック現象による膜透過流速の低下を防ぎ、高透過性を維持する運転方法を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、液体供給タンクに連通されたフッ素系高分子重合体の親水化膜が容器内に装着された全濾過型の液体用濾過装置において、被処理液体を該親水化膜のバブルポイント以上の圧力で循環濾過する方法であり、また液体供給タンクに連通され、且つ濾過装置内または濾過装置前方にバイパス弁を連結してなる、フッ素系高分子重合体の親水化膜が容器内に装着された全濾過型の液体用濾過装置において、被

処理液体の加圧濾過中にバイパス弁を断続的に開放して、該容器内の圧力を急激に低下させる方法である。

【0009】本発明に使用されるフッ素系高分子重合体の親水化膜は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（CTFE）等からなるフッ素系高分子重合体膜を親水化したものであり、特に耐薬品性、耐熱性等の点からPTFEが好ましく、焼成品もしくは未焼成品の何れも使用しうる。また膜の孔径は0.01~10  $\mu\text{m}$ 、特に0.03~0.2  $\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。

【0010】上記膜の親水化方法は特に限定するものではないが、例えば界面活性剤を塗布する方法、或いはアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の水溶性高分子を膜の細孔内に含浸せしめ、該高分子を熱処理、アセタール処理、エステル処理、重クロム酸処理、電離性放射線照射等を行うことにより親水性とする方法、或いは水酸化アルミニウム、ホウ酸、水酸化リチウム等の親水基を有する化合物を膜の細孔内に含浸せしめ紫外線を照射する方法、ArFレーザを照射して親水化する方法を挙げることができる。

【0011】本発明の濾過方法に用いられる被処理液体は、フッ素系高分子重合体の親水化膜が良好な耐薬品性、耐熱性を有することから酸、アルカリ、有機溶剤（気泡の混入することのある液体）の他に、特に過酸化水素水、アンモニア水等の発泡性物質を含有する液体（気泡を発生する液体）が好適に使用される。本発明においてバブルポイントとは、膜に液体を満した後に空気を送り込み、最初に膜面から気泡が発生するときの圧力を言い、液種、膜材質、膜孔径、膜厚によって異なる。例えばPTFE膜の場合、水系でのバブルポイントの値は通常0.4~6  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ である。親水化処理を行ったPTFE膜の水系でのバブルポイントは、さらに高く通常3~10  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ となり、膜面に存在する気泡はバブルポイント以上の圧力を膜面にかけることにより、気泡は膜外に排出され、エアロック現象が解消されるので、高透過性を維持し実質的に膜透過流束の低下は生じない。

【0012】また、液体供給タンクに連通され、且つ濾過装置内または濾過装置前方にバイパス弁を連結してなる、フッ素系高分子重合体の親水化膜が容器内に装着された全濾過型の液体用濾過装置において、被処理液体の加圧濾過中にバイパス弁を断続的に開放して、該容器内の圧力を急激に低下させる方法では、バブルポイント以下の圧力で操作することができ、膜面上流側（液体供給側）の急激な圧力変化によりエアロック現象を解消で

きる。即ち、膜内に混入または発生した気泡は急激な圧力低下により体積膨張し、濾過装置内または濾過装置前方に連結したバイパス弁を通して排出される。バイパス弁を開閉する周期の時間は、あまり短くては十分な効果が得られないので、通常バイパス弁開放による圧力低下の時間は、10秒~1分程度が好ましく、開閉1サイクルの時間は3~10分が好ましい。しかし、その範囲は被処理液体の種類によって変化することがあり、当該技術者であればその妥当な範囲を設定することは容易であるう。

#### 【0013】

【実施例】本発明の液体用濾過装置の循環濾過方法を図面に基づいて説明する。図1は本発明の方法を実施するための装置の一例を示したものであり、図2は他の例を示したもので、符号1~2及び4~7は図1と同様である。図1において、液体供給タンク1内の被処理液体をポンプ2で加圧し、フッ素系高分子重合体の親水化膜を容器内に装着された全濾過型の濾過装置4に供給する。この際、圧力計5で圧力を測定しながら、圧力調整バルブ6で濾過圧力を調整する。膜透過流束はフローメータ7によって測定する。図2では濾過装置4内にバイパス弁3が連結され、バイパス弁3を断続的に開放し、被処理液体を液体供給タンク1へ還流させることによって、濾過装置4内の圧力は急激に低下するようになっている。なお、バイパス弁3は濾過装置前方に連結してもよい。以下に、本発明を具体的な実施例によって説明するが、これらに限定されるものではない。

#### 【0014】実施例1

フッ素系高分子重合体膜（日東電工社製テトラフルオロエチレン多孔質膜、商品名：ニトフロンNTF1121、平均孔径0.1  $\mu\text{m}$ ）をメタノール中及び水中に順次10分ずつ浸漬し、さらに4.1重量%のホウ酸水溶液に10分浸漬し、細孔内にホウ酸水溶液を含浸させた。この膜に出力50Wの低圧水銀灯を60秒照射した後、純水で洗浄、乾燥し、親水化膜を得た。この膜の水系でのバブルポイントは7.2  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ であった。この膜を用い、被処理液体としてアンモニア：過酸化水素水：純水=1：1：5の混合液を使用して、液温25°C、操作圧力10  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ で図1の装置により全濾過型の加圧濾過を行った。膜透過流束を操作圧力で除した値を透過係数と称すると、初期の透過係数は7.2  $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}/(\text{Kg}/\text{cm}^2)$ であり、1時間後の透過係数は7.1  $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}/(\text{Kg}/\text{cm}^2)$ で殆ど変化がなかった。

#### 【0015】比較例1

操作圧力を3  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ とする以外は実施例1と同様に、全濾過型の加圧濾過を行った。初期の透過係数は6.5  $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}/(\text{Kg}/\text{cm}^2)$ であったが、1時間後の透過係数は2.1  $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}/(\text{Kg}/\text{cm}^2)$ となり、エアロックのため急激に減少した。

#### 【0016】実施例2

実施例 1 と同様の親水化膜及び混合液を使用して、図 2 の装置によりバイパス弁 3 を断続的に開放し、かつ液温 25°C、操作圧力 2 Kg/cm<sup>2</sup> として全濾過型の加圧濾過を行った。濾過操作は加圧濾過を 4 分 50 秒、バイパス弁 3 を断続的に解放による圧力低下を 10 秒維持する 5 分周期で行った。初期の膜透過流束は 16 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec であり、1 時間後の膜透過流束は 15.8 m<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec で殆ど変化がなかった。

#### 【0017】比較例 2

バイパス弁 3 を開放しない以外は実施例 2 と同様に、全濾過型の加圧濾過を行った。初期の膜透過流束は 13 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec であったが、1 時間後の膜透過流束は 4.2 m<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec となり、エアロックのため急激に減少した。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明によれば、フッ素系高分子重合体の親水化膜が容器内に装着された全濾過型の液体用濾過装置による循環濾過において、膜内に混入または膜内で

発生した気泡に起因するエアロックによる膜透過流束の低下の問題を解消し、膜透過流束を初期の状態で維持することができる。

#### 【0019】

##### 【図面の簡単な説明】

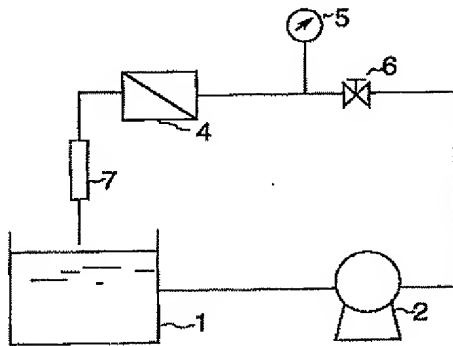
【図 1】本発明の方法を実施するための装置の一例を示す概略図である。

【図 2】本発明の方法を実施するための別装置の一例を示す概略図である。

##### 【符号の説明】

- 1 液体供給タンク
- 2 ポンプ
- 3 バイパス弁
- 4 全濾過型の濾過装置
- 5 圧力計
- 6 圧力調整バルブ
- 7 フローメータ

【図 1】



【図 2】

